

PCT/JP2004/003887

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-199337

[ST. 10/C]: [JP2003-199337]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

REC'D 13 MAY 2004

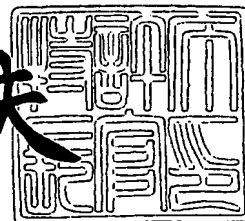
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3034910

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0307

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町 2 丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユア
サコーポレーション内

【氏名】 奥山 良一

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション

【代理人】

【識別番号】 100086830

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100096046

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 みか

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012047

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202053

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システムと燃料電池の燃料切れの検出方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の 2 次電池とを備えた燃料電池システムにおいて、

前記燃料電池の出力を監視して該出力が所定値以下に低下すると負荷を前記 2 次電池に接続するための手段と、

該 2 次電池の残存容量を監視して、該残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するための手段とを設けたことを特徴とする、燃料電池システム。

【請求項 2】 燃料電池の出力低下を検出するための手段を設けると共に、負荷を前記 2 次電池に接続した際に、燃料電池の燃料切れの予告信号を表示するための手段を設けたことを特徴とする、請求項 1 の燃料電池システム。

【請求項 3】 燃料電池が液体燃料を燃料電池に直接供給する直接形燃料電池で、該液体燃料を着脱自在な燃料カセットから供給するようにしたことを特徴とする、請求項 1 または 2 の燃料電池システム。

【請求項 4】 プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の 2 次電池とを備えた燃料電池システムでの、燃料切れの検出方法において、

燃料センサを用いず、前記燃料電池の出力を監視して、該出力が所定値以下に低下すると、負荷を前記 2 次電池に接続し、

該 2 次電池の残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するようにしたことを特徴とする、燃料電池システムでの燃料切れの検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池システムでの

、燃料切れの検出に関する。

【0002】

【従来技術】

【特許文献1】 特開2001-69610号公報

特許文献1は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池に、バックアップ用の2次電池を接続した、車載用の燃料電池システムを開示している。このような燃料電池システムは、車載用に限らず、携帯用、家庭用、業務用などに広い用途を持つと考えられる。

【0003】

【従来技術の問題点】

燃料電池システムでは燃料の残量を検出する必要があるが、そのためには圧力センサ（H₂燃料などの場合）や、超音波センサやフロート、光センサなどを用いた液面計（液体燃料の場合）などの燃料センサが必要になる。燃料電池システムが携帯用ないしは家庭用の場合、残燃料検出用に燃料センサを設けるのはコスト的に不利である。また燃料を着脱自在のカセットやボンベなどから供給する場合、使い捨てのカセットやボンベに燃料センサを取り付けるのは無理がある。

【0004】

【発明の課題】

この発明の課題は、残燃料の検出用のセンサを用いずに、燃料電池の燃料切れを検出できるようにすることにある（請求項1～4）。

請求項2の発明での追加の課題は、燃料の交換や追加を早めに予告できるようにすることにある。

請求項3の発明での追加の課題は、燃料カセットとして、残燃料検出用のセンサが備えられていないものでも用い得るようにすることにある。

【0005】

【発明の構成と作用効果】

この発明の燃料電池システムは、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の2次電池とを備えたものにおいて、前記燃料電池の出力を監視して該出力が所定値以下に低下すると負荷を前記2次電池に接続するた

めの手段と、該 2 次電池の残存容量を監視して、該残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するための手段とを設けたことを特徴とする（請求項 1）。負荷への接続を燃料電池から 2 次電池に切り替えるには、例えば燃料電池の出力電圧などを監視してスイッチで接続を切り替える、あるいはダイオードなどのスイッチを用い燃料電池と 2 次電池の内で出力の高い側を負荷に接続する、などを行えばよい。

【0006】

この発明の燃料電池システムでの燃料切れの検出方法は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の 2 次電池とを備えた燃料電池システムでの、燃料切れの検出方法において、燃料センサを用いず、前記燃料電池の出力を監視して、該出力が所定値以下に低下すると、負荷を前記 2 次電池に接続し、該 2 次電池の残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するようにしたことを特徴とする（請求項 4）。

【0007】

この発明では、燃料センサを用いる必要がない。またこの発明では、燃料切れ等で燃料電池の出力が低下すると、2 次電池により負荷を駆動できるので、燃料切れが生じて直ちに負荷が停止してしまうことがない。そして 2 次電池の残存容量が所定値以下になると、燃料切れの報知を行うので、ユーザは負荷を駆動できなくなる前に、燃料カセットを交換する、燃料を追加するなどの処置を行うことができる。また 2 次電池の残存容量は、2 次電池の出力電圧、内部インピーダンス、温度上昇、充放電電気量の積算値などを用いて検出でき、しかも残存容量の検出用のセンサは 2 次電池に標準的に装備されている部品である（請求項 1，4）。

【0008】

好ましくは、燃料電池の出力低下を検出するための手段を設けると共に、負荷を 2 次電池に接続した際に、燃料電池の燃料切れの予告信号を表示するための手段を設け、例えば燃料切れの予告信号と、2 次電池の残存容量が所定値以下に低下した際の燃料切れ信号とを、ユーザが区別できるように表示する（請求項 2）。

。

このようにすると、2次電池に十分な残存容量がある内に燃料切れを予告できるので、ユーザは都合の良い時に燃料カセットの交換などを行え、便利である。出力低下の検出では、燃料電池の出力自体を監視しても良く、あるいは燃料電池と2次電池のいずれが負荷に接続されているかを検出しても良い。

【0009】

燃料は、水素などのガス燃料でも、メタノールなどの液体燃料を改質器で処理したものでも良いが、液体燃料を燃料電池に直接供給する場合が特に重要である。そして直接形燃料電池の中でも、液体燃料を着脱自在な燃料カセットから供給する場合は、使い捨てのカセットに液面計などの燃料センサを設けるとコスト的に無理があるので、特に重要である。そこで好ましくは、燃料電池を、液体燃料を燃料電池に直接供給する直接形燃料電池とし、かつ液体燃料を着脱自在な燃料カセットから供給する（請求項3）。カセットは、そのまま燃料タンクとなるものでも、別部材の燃料タンクに液体燃料を供給するためのものでも良い。

【0010】

【実施例】

図1～図4に、実施例の燃料電池システム2を示す。図において、4は燃料電池本体であり、プロトン導電性の高分子固体電解質膜の両面にPt-Ru触媒などを用いた燃料極とPt触媒などを用いた空気極とを設け、燃料極側には水素などのガス燃料や、水-メタノール混合燃料などの液体燃料を供給し、空気極側には空気などの酸化性ガスを供給する。高分子固体電解質膜と燃料極、空気極、及びこれらに燃料と酸化性ガスを供給するためのセパレータなどで単電池セルを構成し、単電池セルを直列に複数接続して、燃料電池本体4として、所定の電圧が得られるようにする。

【0011】

6は燃料カセットで、例えば3wt%程度のメタノール-水混合燃料や、イソプロパノール-水、ブタノール-水などの液体燃料を収容したカセットである。実施例ではカセット6をそのまま液体燃料タンクとして用いたが、図示しない燃料タンクに燃料カセットをセットして、タンク内に燃料を移すようにしても良い。また燃料カセット以外に排燃料の収容用のカセットなどを設けても良い。上記の

液体燃料に代えて、水素ポンプから水素を供給しても良く、あるいは燃料カセット 6 の液体燃料を改質器で改質して得た水素を、燃料電池本体 4 に供給しても良い。しかしながら燃料カセット 6 からの液体燃料を、直接燃料電池本体 4 へ供給する、直接形燃料電池システムの場合が特に重要である。

【0012】

7 はカセット着脱機構で、燃料カセット 6 を着脱自在にし、燃料カセット 6 は例えば使い捨てで、燃料カセット 6 内の液面などを検出する燃料センサは設けない。8 は弁で、10 は燃料ポンプで、弁 8 を開いて燃料ポンプ 10 を動作させると、燃料電池本体 4 へ燃料が供給され、発電が行われる。これ以外に、空気ポンプや排燃料の回収用ポンプなどを設けても良い。これらの補助的なポンプやそれに付随する補助的な弁を設ける場合、その動作は弁 8 と燃料ポンプ 10 とに同期させる。12 は充電器で、2 次電池 14 を燃料電池本体 4 からの出力で充電する。なお燃料電池本体 4 の出力ではなく、図示しない商用電源などから充電器 12 を介して充電しても良い。16 は残存容量検知部で、2 次電池 14 の出力電圧やインピーダンス、あるいは温度変化、充放電電気量の積算値などを用いて、2 次電池 14 の残存容量を検出する。なお残存容量検知部 16 は、2 次電池 14 やこれを備える電子機器に通常に設けられているものを用いればよい。

【0013】

18 は制御ユニットで、燃料電池システム 2 の起動時に、2 次電池 14 を用いて弁 8 を開き、燃料ポンプ 10 を動作させて、燃料電池本体 4 を起動させる。これと同時にスイッチ 26 を閉じて、例えば携帯用のパーソナルコンピュータなどの負荷 30 を 2 次電池 14 で作動させる。燃料電池本体 4 が起動し、所定の時間が経過する、あるいは燃料電池本体 4 が安定状態に達したことを温度変化などから検出すると、保護用のスイッチ 20 を介して、燃料電池本体 4 を負荷 30 に接続し、また適宜のタイミングで充電器 12 から 2 次電池 14 を充電する。制御ユニット 18 は、例えば図 1 の A ~ C のいずれかの点の電位を用いて、燃料電池本体 4 からの出力電圧と 2 次電池 14 の出力電圧とを検出する。A 点の場合、燃料電池本体 4 の出力電圧を測定でき、B 点の場合、負荷 30 に印加される電圧が検出でき、そして C 点の場合、2 次電池 14 の出力電圧が検出できる。これらの電

位を制御ユニット 18 に入力することにより、例えば A 点の電位 (V A) > C 点の電位 (V C) であれば、負荷 30 には燃料電池本体 4 から電流が流れ、2 次電池 14 に対する充電電流も燃料電池本体 4 から流れていることがわかる。A 点の電位 (V A) < C 点の電位 (V C) であれば、負荷 30 には燃料電池本体 4 と 2 次電池 14 とから電流が流れ、2 次電池 14 に対しては充電電流が流れていないことがわかる。従って、燃料電池本体 4 や 2 次電池 14 の運転状態を監視することができる。

【0014】

21 ~ 23 は保護用のダイオードで、特にダイオード 21, 22 を設けると、あるいは少なくともダイオード 21 を設けると、スイッチ 20 を設けなくても良い。即ちダイオード 21 を設けると、燃料電池本体 4 の出力電圧からダイオード 21 でのレベルシフト分を引いた電圧と、2 次電池 14 の出力電圧からダイオード 23 のレベルシフト分を引いた電圧が比較され、電圧の高い方の電池のみが負荷 30 に接続される。またさらにダイオード 22 を設けると、燃料電池本体 4 の出力が低下している場合に、2 次電池 14 の電力が充電器 12 を介して燃料電池本体 4 に流入するのを防止することができる。ただし充電器 12 が入力電圧の検知回路付きのものである場合、ダイオード 22 は不要である。

【0015】

制御ユニット 18 は燃料電池本体 4 の出力が低下したことを検出すると、スイッチ 20 を開いて、燃料電池本体 4 を負荷 30 から切り離し、負荷 30 には 2 次電池 14 から電流が供給されるようにするとともに、弁 8 を閉じ、燃料ポンプ 10などを停止させて、燃料電池本体 4 を停止させる。燃料ポンプ 10 の他に、空気ポンプや排燃料回収ポンプなどがある場合、これらのポンプも同様に停止させる。出力低下の検出では、燃料電池本体 4 の出力電圧を負荷の軽重などで補正しても良く、またこれらの移動平均や所定時間内の最大値などを用いても良い。なおダイオード 21, 23 を設けると、燃料電池本体 4 の出力電圧が低下し、2 次電池 14 の出力電圧がそれより高くなると、負荷 30 には 2 次電池 14 から電流が流れ、燃料電池本体 4 と 2 次電池 14 とは切り離された状態と同じになる。この場合に、一時的な過負荷などで燃料電池本体 4 を停止させると、再起動が必要

となるので、スイッチ 20 を閉じたままで、単にダイオード 21、23 で出力電圧の高い側の電池で負荷 30 を駆動するようにしても良い。さらにダイオード 21、23 を用いると、過負荷時に燃料電池本体 4 と 2 次電池 14 とを並列に接続して、負荷 30 を駆動できる。

【0016】

制御ユニット 18 は燃料切れなどの表示用の LED 24、25 を制御し、例えば LED 24 は緑色で、LED 25 は赤色とする。燃料電池本体 4 を負荷 30 から切り離すと、制御ユニット 18 は緑色の LED 24 の表示を、それまでのオンからオン／オフの点滅に変更し、燃料交換の必要があることを予告する。なおこの時点で、赤色の LED 25 はオフとする。2 次電池 14 には負荷 30 をさらに駆動するだけの残存容量があるはずで、残存容量検知部 16 により残存容量を検出し、第 1 レベル以下に低下すると、燃料切れ表示をオンする。この表示では例えば緑の LED 24 をオフし、赤色の LED 25 をオン／オフさせる。残存容量検知部 16 は 2 次電池 14 の残存容量をさらに監視し、第 2 レベル以下に低下すると、スイッチ 26 を開いて、負荷 30 を 2 次電池 14 から切り離す。前記の第 2 レベルは、燃料電池本体 4 の再起動ができる残存容量よりも大きな残存容量とすることが好ましく、第 1 レベルは、第 2 レベルまで残存容量が低下する前に、例えば 10 分～1 時間程度、負荷を駆動できるレベルとする。

【0017】

実施例では、燃料切れ等の表示に LED 24、25 を用いたが、LCD などでも良く、あるいは音声表示としたり、もしくは負荷 30 のパーソナルコンピュータに、燃料切れを画面表示するようにしても良い。なお実施例では、燃料切れと燃料電池の故障とを直接識別することが難しい。そこで例えば燃料切れ表示に対して、燃料を交換して燃料電池システム 2 を再起動しても、燃料切れ表示がオフしないことから、ユーザは燃料電池が故障していることを認識できる。

【0018】

図 2～図 4 に、実施例の動作アルゴリズム（図 2、図 3）と、それに基づく状態の変化（図 4）を示す。燃料電池システム 2 を起動すると、例えば 2 次電池 14 からの電力で弁 8 を開き、ポンプ 10 を駆動して、燃料電池本体 4 を 2 次電池

14により起動する(ステップ1)。起動後30秒～2分程度の所定時間待機し、燃料電池本体4からの出力電圧(F C電圧)をチェック(ステップ2)し、F C電圧が所定値未満の場合、結合子①からステップ8に移り、燃料切れ表示をオンし、終了する。なお起動時の燃料電池本体4からの出力チェックは、F C電圧をモニターする代わりに、燃料電池本体4の温度上昇などを監視してもよいが、F C電圧を監視すると温度センサが不要になる。

【0019】

F C電圧が所定値に達し、さらに所定時間待機した後、負荷を接続する(ステップ3)。この時、F C電圧が所定値以下に低下すると(ステップ4)、結合子②からステップ7に移り、負荷を切断して燃料切れ表示をオンし、終了する。負荷を駆動するだけのF C電圧が得られる場合、定常運転に移行し(ステップ5)、途中でユーザの操作により運転を終了する場合は、ステップ6から結合子③に移り、負荷と切断し、例えば2次電池14が充電の必要がなければ、燃料電池を停止する(ステップ9)。定常運転中にF C電圧が監視レベル以下に低下すると(ステップ10)、制御ユニット18は燃料電池本体4を負荷などから切り離し、弁8を閉じポンプ10を停止して、燃料電池の運転を停止する(ステップ11)。これによってF C電圧は、図4の1点鎖線のように例えば増加する。

【0020】

燃料電池本体4の出力が低下しても、2次電池には残存容量があるはずで、2次電池14で負荷を駆動する(ステップ12)。なお図4の破線の電圧は2次電池14の出力電圧である。そしてステップ13, ステップ15で残存容量を検出し、残存容量が第1レベル以下に低下すると燃料切れ表示を行って(ステップ14)、燃料カセットの交換を求める。残存容量が第2レベル以下に低下すると、負荷を切断し、燃料電池システムの運転を終了する(ステップ16)。

【0021】

この発明の燃料電池システムは、燃料にメタノール-水などの液体燃料を用いる、直接形燃料電池の場合に特に重要である。発明者等は、燃料切れなどによって出力低下を起こした燃料電池をさらに作動させると、燃料極中のRu触媒が燃料中に溶出する現象を見出した。この現象は例えば、燃料極の電位が空気極に対

し+500mV以上になると生じた。またこの現象は燃料にメタノール-水などの液体燃料を用いた場合にのみ生じ、水素ガス燃料では生じなかった。さらにこの現象は不可逆で、この現象が生じると排燃料は黒変し、排燃料中に多量のRuが検出できた。

【0022】

メタノール-水燃料などを用いた直接形燃料電池では、メタノールの部分酸化によって生じる蟻酸などにより、燃料極は電解液中にさらされていることになる。そして燃料極には一般に、COによる被毒を防止するため、Pt-Ru複合触媒が用いられている。ここで燃料極の電位が空気極に対して例えば+500mV以上になると、Ruの溶出電位を越え、Ruが電解質としての燃料中に溶出するものと思われる。

【0023】

燃料電池本体4では、一般に単電池セルを複数直列接続して駆動するため、この問題がさらに複雑になっている。例えば一部の単電池セルで燃料供給が不足した場合、他の単電池セルからの出力で燃料不足の単電池セルに電流が流され、燃料極の電位が空気極に対して異常に上昇し、Ruの溶出が生じやすい。そこで燃料電池本体の出力電圧を監視し、出力が所定値以下に低下すると、燃料電池本体を停止させることにより、燃料電池を保護できる。

【0024】

実施例では残燃料量の検出用の燃料センサなどを用いずに、燃料切れを検出して、燃料電池を保護できる。また出力の低下後も、バックアップ用の2次電池を用いて、負荷を駆動でき、適切なタイミングで燃料切れを表示して燃料カセットの交換を求めることができる。また本実施例では、2次電池14として出力電圧が放電末期に大きく低下するタイプのもの、例えばハードカーボンを用いたリチウムイオン電池を想定したが、放電末期に出力電圧が少しずつ低下するタイプのもの、例えばNi-MH電池やソフトカーボンを用いたリチウムイオン電池も、充放電電気量の積算値や内部インピーダンスの変化や温度上昇を検出することによって同様に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

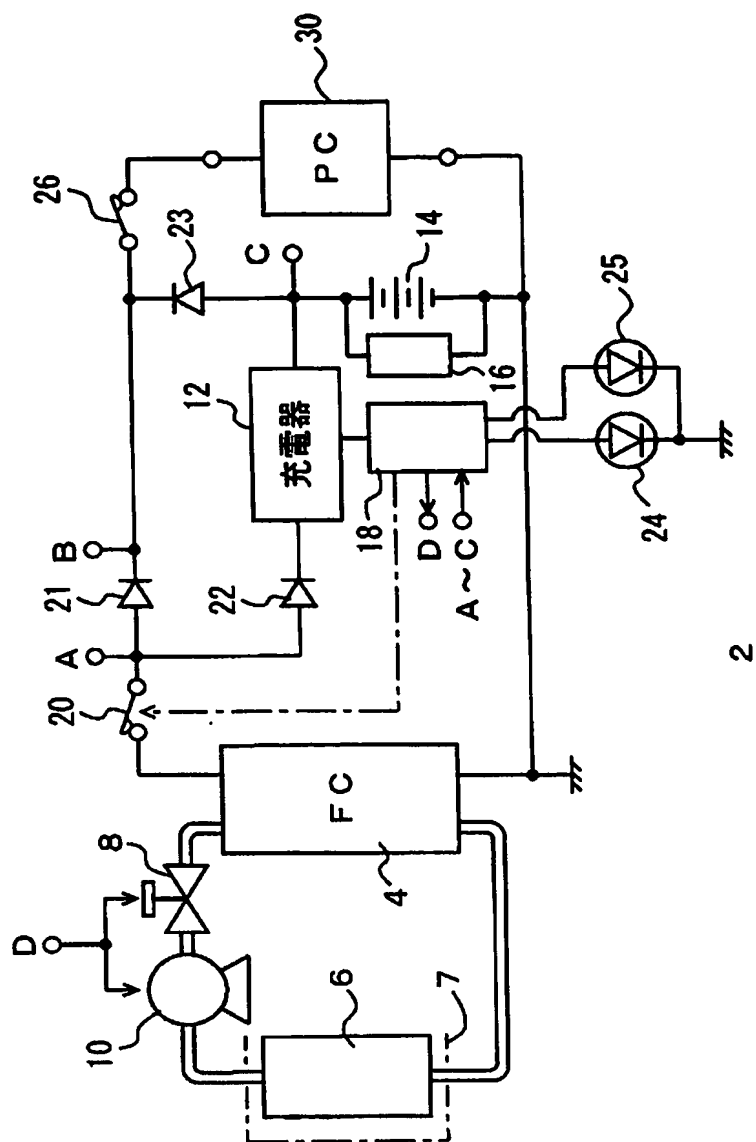
- 【図 1】** 実施例の燃料電池システムのブロック図
【図 2】 実施例の燃料切れ検出アルゴリズムを示すフローチャート
【図 3】 図 2 に続く、燃料切れ検出アルゴリズムを示すフローチャート
【図 4】 実施例の燃料電池システムの動作特性を模式的に示す図

【符号の説明】

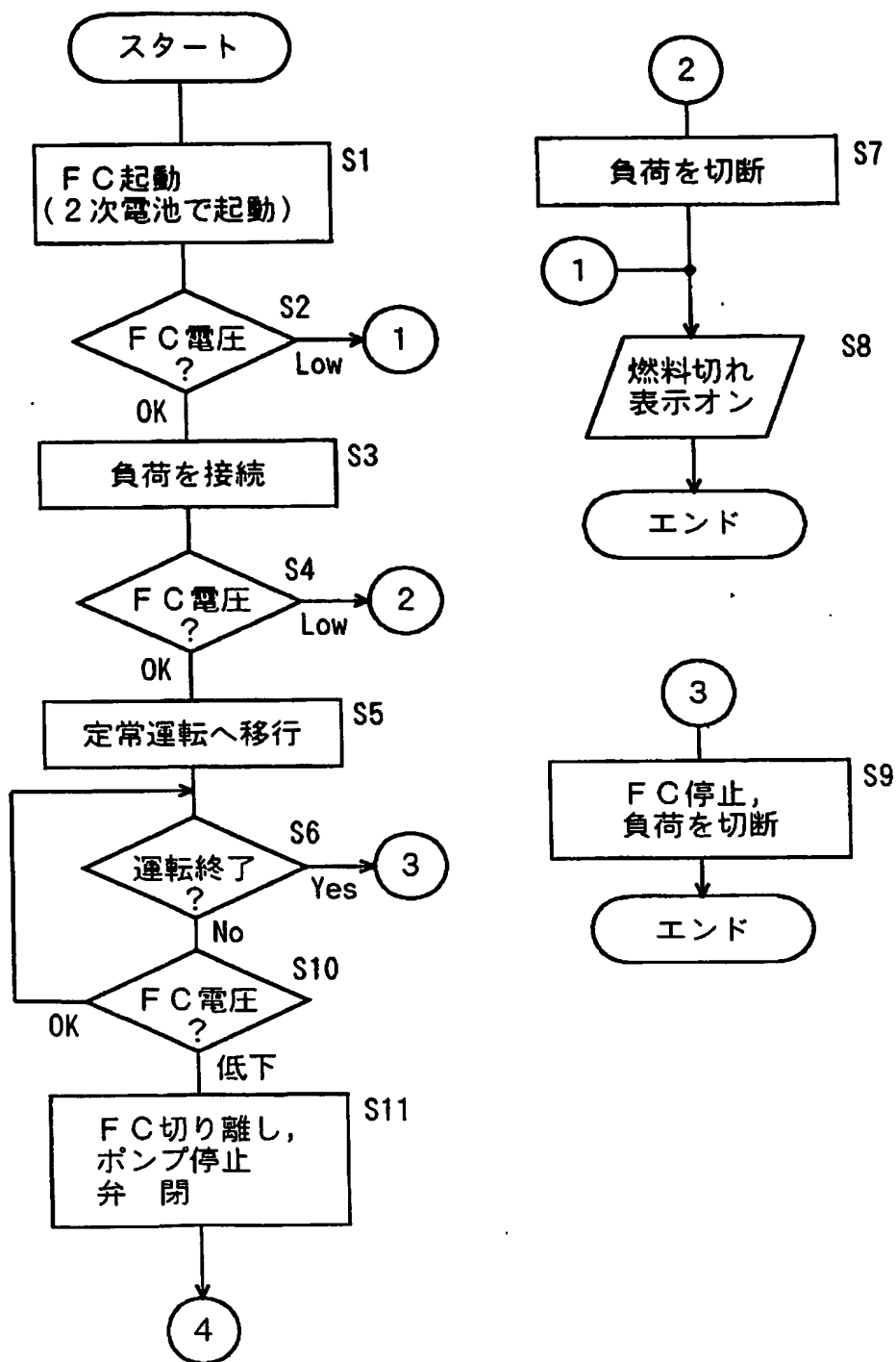
- | | |
|--------|----------|
| 2 | 燃料電池システム |
| 4 | 燃料電池本体 |
| 6 | 燃料カセット |
| 7 | カセット着脱機構 |
| 8 | 弁 |
| 10 | 燃料ポンプ |
| 12 | 充電器 |
| 14 | 2次電池 |
| 16 | 残存容量検知部 |
| 18 | 制御ユニット |
| 20, 26 | スイッチ |
| 21～23 | ダイオード |
| 24, 25 | LED |
| 30 | 負荷 |

【書類名】 図面

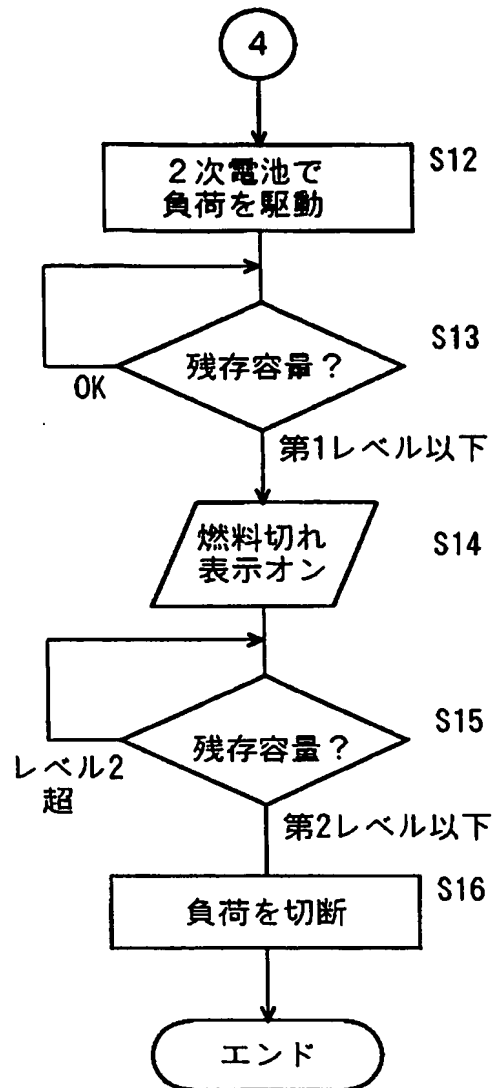
【図 1】



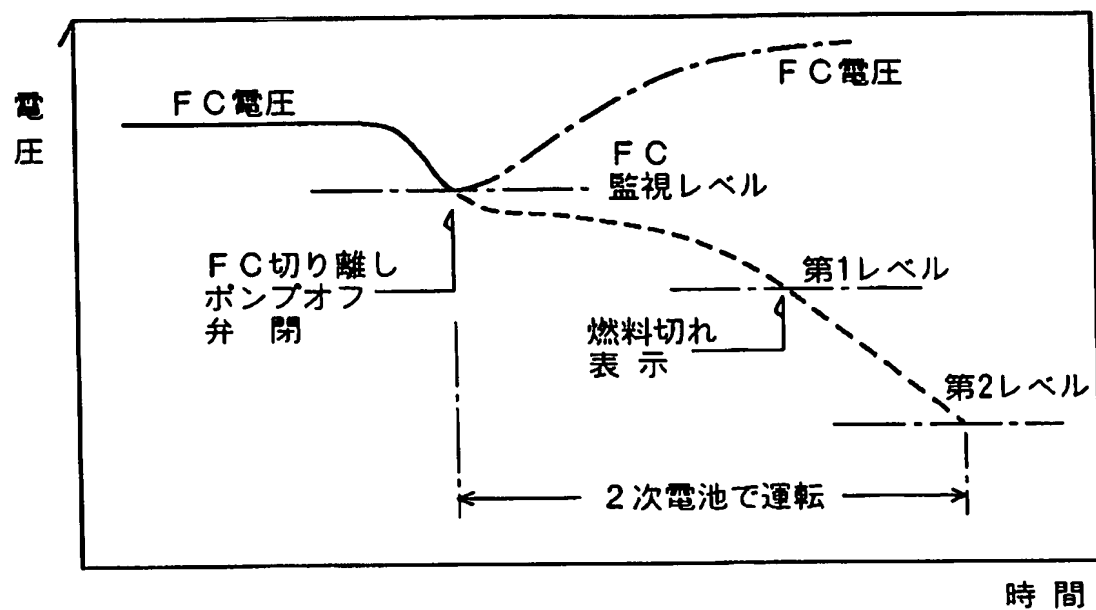
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 燃料電池にバックアップ用の 2 次電池を接続し、燃料電池出力が低下すると、燃料電池を負荷から切り離し、2 次電池で負荷を駆動する。2 次電池の残存容量が第 1 レベル以下に低下すると、燃料切れ表示をオンして燃料交換を求め、残存容量が第 2 レベル以下に低下すると、2 次電池も負荷から切り離す。

【効果】 残燃料検出用の燃料センサを不要にできる。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-199337
受付番号	50301199487
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月18日

特願 2003-199337

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006688]

1. 変更年月日

1999年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.